

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-109632

(43)Date of publication of application : 23.04.1999 4/23/99

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/20
H01L 21/027

(21)Application number : 09-282664

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.09.1997

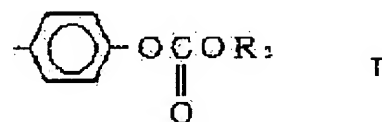
(72)Inventor : MIYAKE HIROTO

(54) RADIATION SENSITIVE MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high sensitive photo-sensitive material transparent to far UV laser beam, excellent in developing, having dry etching resistance and excellent in adhesion and easy for micro machining by using a resin having a polar group-contg. alicyclic functional group and a functional group from which an alkali-soluble group is formed by an acid and a material which generates the acid when being irradiated as essential components.

SOLUTION: The radiation sensitive material contains a resin having a polar group-contg. alicyclic functional group and a functional group from which an alkali-soluble group is formed by an acid in one molecule and a material which generates the acid when irradiated. The resin is preferably an acrylic resin. The polar group is preferably a hydroxyl group and the alicyclic functional group is preferably a hydroxyadamantyl group contg. one or more hydroxyl groups. The functional group from which an alkali-soluble group is formed is preferably a group of formula I or II. In the formulae I, II, R1 and R2 are each -C(CH3)2R3, -Si(CH3)2R3 (R3 is alkyl or an arom. group) or the like.



LEGAL STATUS

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the pattern formation method which used chemistry amplification type radiation sensitive material (resist) and its radiation sensitive material. Furthermore, it is related with the pattern formation method by the radiation sensitive material which consists of matter which generates an acid by the resin and radiation irradiation which have in detail a polar-group content alicyclic functional group and the functional group which produces an alkali meltable machine with an acid, and the laser beam using the radiation sensitive material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as for a semiconductor integrated circuit, integration progresses, LSI and VLSI are put in practical use, and with this, the minimum line width of the pattern of an integrated circuit reaches a submicron field, and is in the inclination further made detailed. In order to create an integrated circuit, it is necessary to form a detailed pattern in the semiconductor thin film on an insulating material (henceforth a processed substrate), and, for that, use of lithography (photolithography) technology is indispensable. With lithography technology, the semiconductor thin film front face of a processed substrate is covered with a resist, and negatives are developed, after irradiating light which passed the predetermined original pattern in the resist layer (selection exposure). The semiconductor thin film portion which the residual resist layer and the resist layer dissolved and was exposed arises, and after carrying out dry etching of the semiconductor thin film by plasma by using a residual resist layer as a masking layer, the semiconductor thin film in which the desired pattern was formed can be obtained by removing a residual resist layer. As the exposure light source used for lithography technology, although ultraviolet rays were used, far ultraviolet rays with short wavelength, an electron ray, an X-ray, etc. have come to be used as the light source with detailed-izing of a pattern at the beginning. Corresponding to the lithography technology using the excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm, ArF laser with a wavelength of 193nm) or YAG laser which generates far ultraviolet rays, the wavelength conversion crystal (the wavelength of 248nm, 193nm, 157nm), etc., the resist material which has a high definition, high sensitivity, and the outstanding dry etching-proof nature is demanded especially now. In addition, the radiation in the case of calling it radiation sensitive material by this invention means the above-mentioned ultraviolet rays, the far ultraviolet rays, the electron ray, X-ray, especially far-ultraviolet field laser beam for semiconductor circuit processing.

[0003] Although many things to which the conventional resist uses phenol resin or a novolak resin as the base have been developed, such material contains the aromatic ring, and although dry etching-proof nature is excellent, transparency is low [nature] to the wavelength of KrF laser. To especially the wavelength of ArF laser, it is completely opaque. For this reason, the pattern precision which can respond to detailed-ization was not able to be acquired. On the other hand, the methacrylic-acid t-butyl polymer is proposed as a transparent resist to the excimer laser. However, this resist lacks in dry etching-proof nature. Therefore, there is a report of the chemistry amplification type resist using the alicycle group as what has the dry etching-proof nature of aromatic **** in JP,4-39665,A, and has

transparency in it to the wavelength of KrF laser and ArF laser. In addition, a chemistry amplification type resist is a resist which changed the solubility over the developer of the exposure section, when the reaction which an acid generates in resist material by exposure arises, the above-mentioned acid is made into a catalyst and the reaction for pattern formation (hardening or decomposition) arises in resist material many times. [after exposure] In this invention, an acid catalyst occurs by exposure, and when the functional group in the resin which constitutes resist material decomposes into an alkali meltable machine by the acid catalyst, a resin dissolves by the development which uses a lye. Consequently, and a semiconductor thin film layer exposes the portion which dissolved by development, a resist layer remains and, as for the portion which did not dissolve in the non-exposing section, a resist pattern is formed. [after exposure] After carrying out dry etching of this by plasma treatment, the resist layer which remains is removed and the semiconductor circuit which has a predetermined pattern is obtained.

[0004] In the chemistry amplification type resist using the alicycle group, as an alicycle group, norbornene, a par hydronalium anthracene, a cyclohexane, tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Deccan, the adamantane, etc. are used, and the alicycle copolymer is indicated. However, in the chemistry amplification type resist using the above-mentioned alicycle copolymer, while the hydrophobic property of a polymer increases as the alicycle group who gives dry etching-proof nature increases the composition ratio, stiffness also increases. If an alicycle group's composition ratio becomes large too much in the composition ratio from which the dry etching resistance of the resist average which made phenol resin or the novolak resin *-SU is acquired for this reason, for example, the unit structure of having an alicycle group becomes more than 50mol% Hydrophobic, in addition, since [being high] it becomes hard too much, the diffusing power of the proton-acid catalyst generated by exposure is barred, a chemistry amplification factor falls, the amount of generation of the carboxylic acid in the polymer which is resist material decreases, and the solubility over the alkali solution which is a developer falls. Moreover, these resists are lacking in adhesion, and since a resist film becomes hard, distortion concerning a resist film becomes large and they become easy to separate by an alicycle group's introduction. For this reason, there was a problem that the resist pattern property which carried out stability could not be acquired.

[0005] Moreover, as a problem peculiar to a chemistry amplification type resist, since the acid catalyst generated by exposure neutralizes with the pollutants in the atmosphere (amine component etc.) and it deactivates in from exposure before after [exposure] *-KU (PEB), the phenomenon in which a desired pattern cannot be formed arises. It is known that the pattern formation method which applies a protective coat on a resist layer is effective as the improvement method. This method was very effective to the resist which occupies most conventional resists and which makes a phenol *-SUPORIMA. However, since the polarity of both protective coat and resist is similar when applying a protective coat to the resist which makes *-SU the hydrophobic polymer which contains polar low polymer, especially a polar alicycle group by the non-phenol system, When the solvent of the aromatic-hydrocarbon system used conventionally was used as an application solvent of a protective coat, the resist film itself dissolved and there was a problem that the application of a protective coat was difficult. For this reason, in response to the influence of a pollutant, there was a problem of could not resolve a pattern or separating greatly from desired pattern size.

[0006] There is a report of a radiation sensitive material excellent in adhesion not only by the outstanding transparency and etching resistance which use an excimer laser for JP,7-234511,A in the lithography made into the source of exposure that the above-mentioned trouble should be solved but by high sensitivity. However, when sufficient dry etching-proof nature is given, while there is a fault said that development nature is inferior, it cannot be said that adhesion is still enough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Other purposes of this invention are to offer the radiation sensitive material in which micro processing is possible by the radiation for resist pattern formation, and the high sensitivity which has transparency especially to a far-ultraviolet laser beam, is excellent in development nature, and has dry etching resistance, and was excellent in adhesion.

[0008]

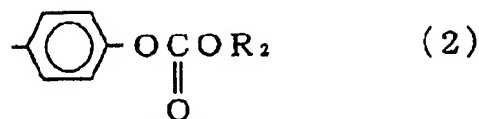
[Means for Solving the Problem] this invention person etc. finds out the outstanding transparency and

not only etching resistance but a thing solvable [the above-mentioned trouble] when the number of substituents as a result of repeating research wholeheartedly for the purpose of being a high sensitivity radiation sensitive material and raising adhesion introduces one or more hydroxy adamantyl machines, and came to complete this invention.

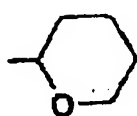
[0009] That is, the 1st of this invention offers the radiation sensitive material which consists of a resin (A) which has a polar-group content alicyclic functional group and at least one or more functional groups which produce an alkali meltable machine with an acid in 1 molecule, respectively, and matter (B) which generates an acid by radiation irradiation. The 2nd provides with the radiation sensitive material of a publication the 1st of this invention characterized by the resin (A) of this invention being acrylic resin. The 3rd provides with the radiation sensitive material of a publication the 1st of this invention characterized by the polar group of this invention being a hydroxyl group. The 4th provides with the radiation sensitive material of a publication the 3rd of this invention to which the alicyclic functional group containing the hydroxyl group of this invention is characterized by being an one or more hydroxyl-group numbers hydroxy adamantyl machine. The 5th provides with the radiation sensitive material of a publication the 1st of this invention to which the functional group which produces an alkali meltable machine with the acid of this invention is characterized by being the following formula (1) or (2).

[0010]

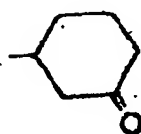
[Formula 2]



(式中の R_1 , R_2 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ (R_3 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～14の芳香族基)、



又は、



を表す。)

[0011] It applies on a semiconductor thin film, and selection exposure is carried out by far ultraviolet rays, radiation sensitive material the 1st [of this invention] of the 6th this invention, 2, 3 and 4, or given in five, negatives are developed, and the formation method of the pattern by removing radiation sensitive material with an alkali solution is offered. The formation method of the pattern the 6th publication of this invention characterized by performing the 7th development of this invention by organic alkali solution and the mixed liquor of isopropyl alcohol is offered.

[0012]

[Embodiments of the Invention] The radiation sensitive material of this invention uses as an indispensable component the resin (A) which has a polar-group content alicyclic functional group and at least one or more functional groups which produce an alkali meltable machine with an acid, and the matter (B) which generates an acid by radiation irradiation.

[0013] Introduction and the above-mentioned resin (A) are explained. A resin (A) copolymerizes the monomer (D) which has the functional group which produces an alkali meltable machine with the monomer (C) and acid which have an alicyclic functional group containing a polar group, and is obtained.

[0014] As a monomer (C) which has an alicyclic functional group containing a polar group, one or more hydroxy adamantyl (meta) acrylate and the number of substituents are mentioned [one or more hydroxy norbornyl (meta) acrylate etc.] for the number of substituents.

[0015] As a monomer (D) which has the functional group which produces an alkali meltable machine with an acid, it is the monomer which has a unsaturated bond, and is the monomer which has an acid radical and the basis of a formula (1) or a formula (2) combined with the acid radical. As an acid radical, a carboxyl group, a phenolic hydroxyl group, a sulfonic acid group, etc. are mentioned. Specifically, the acrylic acids or styrene which has the following functional groups is mentioned. As acrylic acids, an acrylic acid, a methacrylic acid, an alkylation acrylic acid like ethyl, etc. are mentioned.

PARAHIDOROKISHI styrene, PARAKARUBOKISHI styrene, etc. are mentioned as styrene. A functional group is combined with a carboxyl group or a phenolic group (in the case of PARAHIDOROKISHI styrene). In the case of a phenolic group, what carried out carbonate combination with the substituent is desirable. In the above, as a functional group which produces an alkali meltable machine with an acid, it is t-butyl, tetrahydropyranyl group, alpha, and alpha-dimethyl benzyl, a 3-oxocyclohexyl machine, etc., and if it dissociates by the proton acid, anything can be used.

[0016] As a resin (A), the acrylic copolymer which used the acrylic acid (meta) as the base is effective also in the above-mentioned monomer (C) and a monomer (D) also from the point which does not have absorption in far ultraviolet rays (excimer light), and composite simplicity.

[0017] Furthermore, to the above-mentioned monomer (C) and a monomer (D), the addition product of the monomer which has a reactant unsaturated bond, other (meta) acrylic acids, and epsilon-caprolactone, a denaturation unsaturation monocarboxylic acid, etc. can be used together. As a monomer which has the above-mentioned reactant unsaturated bond, hydroxyl-group content monomer; (meta) acrylic acids, such as hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxy butyl (meta) acrylate, poly caprolactone diol monochrome (meta) acrylate, and polyoxy-ethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, carboxy ethyl acrylate, an itaconic acid, a maleic acid, boletic acid, a crotonic acid, beta-carboxy ethyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. moreover, as the above-mentioned denaturation unsaturation monocarboxylic acid It has an unsaturation machine and a carboxyl group and if it is the denaturation unsaturation monocarboxylic acid by which chain extension was carried out between the unsaturation machine and the carboxylic acid, there is especially no limit. For example, the unsaturation monocarboxylic acid which has ester combination, such as lactone denaturation in which acid denaturation was carried out by the acid anhydride in the end hydroxyl group The need is accepted further. Carboxyl group content monomers, such as a denaturation unsaturation monocarboxylic acid which has ether linkage; Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, i-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Radical polymerization nature unsaturation machine content monomers, such as acrylonitrile, an acrylamide, styrene, vinyltoluene, vinyl acetate, i-propyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, and methoxy ethyl vinyl ether, are mentioned.

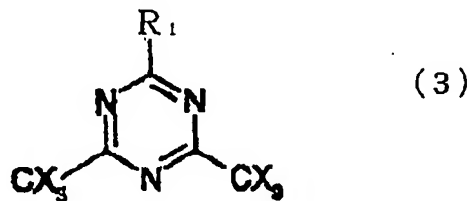
[0018] The heating polymerization of the addition product of the monomer which has the above-mentioned monomer (C), a monomer (D), and a reactant unsaturated bond, other (meta) acrylic acids, and epsilon-caprolactone, the denaturation unsaturation monocarboxylic acid, etc. is carried out to the bottom of existence of a polymerization catalyst in a solvent. The mole ratios of (Monomer D) / monomer (C) are 0.3-100. The radical initiator which can control molecular weight distributions, such as radical initiator [of a peroxide system or a diazonium system] or 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl piperidiny-1-OKISHI (TEMPO) and a benzoyl peroxide, as a polymerization catalyst is used. In order to control molecular weight distribution further, a polymerization can be carried out according to the anionic polymerization using the anionic polymerization, Ziegler-Natta catalyst, or the rare earth metal catalyst system which used the alkyl lithium etc. As reaction temperature, although it changes also with systems of reaction, it is -78-200 degrees C. The obtained resin (A) is refined by the need according to reprecipitation etc.

[0019] Next, the matter (B) which generates an acid by radiation irradiation is explained. As the matter which generates an acid by radiation irradiation, i.e., an acid generator The oxazole derivative shown by the next formula (3), s-triazine derivative shown by the formula (4), it is possible to use the diazonium

salt which comes out and is shown by the iodonium salt which is shown by the formula (5), and which is shown, the sulfonium salt shown by the formula (6), the disulfon derivative shown by the formula (7), the imido sulfonate derivative shown by the formula (8), or the formula (9) However, it is not limited to these.

[0020]

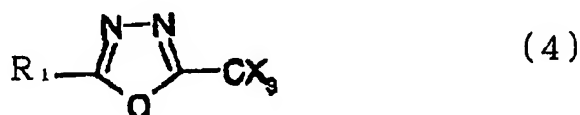
[Formula 3]



(式中、R₁は、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアリール又はアルケニル基を表し、XはCl又はBrを表す)

[0021]

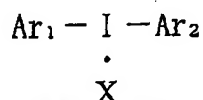
[Formula 4]



(式中、R₁はCH₃、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は無置換の炭素数1～20のアリール又はアルケニル基を表し、XはCl又はBrを表す)

[0022]

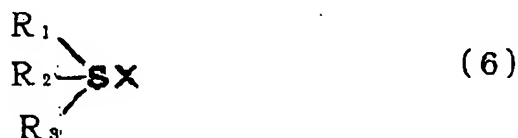
[Formula 5]



(式中、Ar₁, Ar₂ はそれぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～14の芳香族環を表し、XはBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、ClO₄⁻、又は有機スルホン酸アニオンを表す)

[0023]

[Formula 6]



(式中、 R_1, R_2, R_3 はそれぞれ置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～14の芳香族環を表し、 X は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 又は有機スルホン酸アニオンを表す)

[0024]

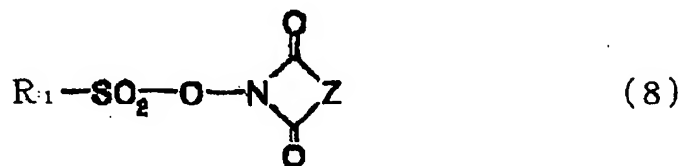
[Formula 7]



(式中、 R_1, R_2 は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～14の芳香族環又は脂環族を表す)

[0025]

[Formula 8]



(式中、 R_1 は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル又はアリール基を表し、 Z は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキレン、アルケニレン、又はアリール基を表す)

[0026]

[Formula 9]



(式中、 Ar_1 は置換もしくは無置換の炭素数6～14の芳香族環を表し、 X は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、又は有機スルホン酸アニオンを表す)。

[0027] Next, the process which performs formation of the resist layer to a processed substrate top, exposure, development, dry etching, and resist removal is explained using manufacture of the radiation sensitive material (resist) using an above-mentioned resin (A) and the above-mentioned acid generating matter (B), and the obtained resist.

[0028] Manufacture of the radiation sensitive material (resist) using a resin (A) and the acid generating matter (B) mixes the acid generating matter (B) 0.01 - 30 weight sections to the (Resin A) 100 weight section, to the mixture 100 weight section, 50-10000 weight section addition is carried out, and it stirs a solvent, and manufactures a uniform resist solution. The addition sequence of a resin (A), the acid generating matter (B), and a solvent can be chosen suitably. As the above-mentioned solvent, aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, and an octane, Hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbons,

such as toluene and a xylene, and mineral spirits; Ethyl acetate, Acetic-acid n-butyl, an isobutyl acetate, a methyl lactate, an ethyl lactate, methyl-cellosolve acetate, Ester system solvents, such as butyl carbitol acetate; A methyl ethyl ketone, Ketone system solvents, such as a methyl isobutyl ketone, a diisobutyl ketone, and a cyclohexanone; Ethanol, Alcoholic system solvents, such as an isopropanol, n-butanol, a sec-butanol, and an isobutanol, Ether system solvents, such as n-butyl ether, a dioxane, an ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, a propylene glycol monomethyl ether, and the dipropylene-glycol monomethyl ether, etc. are used. The above-mentioned solvent can be used combining it suitably.

[0029] Rotating a processed substrate, formation of the resist layer to a processed substrate top supplies the resist solution obtained above to up to a semiconductor thin film, and is performed by applying to predetermined thickness by the spin coating method. Resist layer thickness is 0.1-10 micrometers. The substrate (henceforth a resist substrate) to which the resist was applied is prebaked by the need, and selection exposure is carried out with an excimer laser etc. An acid is generated from the acid generating matter in a resist layer (B) by exposure. the output of laser -- 0.01-100 -- the thing of 1-10W can be used preferably about W As occasion demands, the resist substrate after exposure triggers the reaction which produces an alkali meltable machine from the functional group which produces an alkali meltable machine with the acid in a resin (A) for 50-200 degrees C and 0 - 60 minutes by making into a catalyst the acid which performed the postbake and was generated many times, and makes a resist layer alkali fusibility. By developing negatives with an alkali solution, the resist substrate after a postbake is stabilized and can form a detailed pattern.

[0030] Furthermore, it is also required to improve a developer in order to acquire the patterning property stabilized more. There is a characteristic problem that a proton acid deactivates in the surface section and a resin (A) carries out difficulty vitrification to a developer by contamination of the amine in environment etc. in a chemistry amplification resist. For this reason, it is the big factor to which it is generated and the solubility difference of the surface section and the interior is not made as for the stable pattern. Hydrophobic, strong bases, such as an adamantyl machine which is especially a hydrocarbon, and t-butyl, have the effect which checks the dissolution to a developer, and it is known that the influence on surface insolubilization is large. Although the point describing above is sharply improved by this invention which introduced the polar group into the adamantyl machine etc. for this reason, it is also required to improve a developer in order to acquire the further excellent patterning property.

Therefore, since solubility increases remarkably and the solubility difference of the surface section and the interior becomes small by using the mixed liquor of glycol-ether system solvents, such as an organic alkaline-water solution, isopropyl alcohol or the aforementioned ether system solvent especially an ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, a propylene glycol monomethyl ether, and the dipropylene-glycol monomethyl ether, for a developer, stable patterning becomes possible. In addition, as alcohol to add, isopropyl alcohol was the most effective, by the methanol or ethanol, the crack was produced and peeling was conspicuous. Moreover, by using this mixed developer, sensitivity rose by 1 or more figures, and distortion which starts at the time of development also became small. moreover, this developer -- isopropyl alcohol or the above-mentioned ether system solvent -- 5 - 95vol% -- containing is desirable Less than [5vol%], if sensitivity does not improve but 95vol% is exceeded, it will be easy to produce a crack and a crack.

[0031] Moreover, in the polymer which consists of material which has acrylic-ester structure or methacrylic-ester structure including an alicycle group, and material which has the methacrylic-ester structure which contains a polar high unit in the acrylic-ester structure or the ester section which contains a polar high unit in the ester section, since the polarity of *-SUPORIMA becomes high, the very strong hydrophobic property by the alicycle group can be softened. Consequently, a protective coat can be applied, without dissolving a resist film, since a polar difference arises between the protective coats of a hydrocarbon system. Therefore, thereby, the pattern of desired size can be formed. Although the structure where a ketone, alcohol, the ether, ester, the carboxylic acid, the acid anhydrous compound, or the atom of a part of such structures was replaced by sulfur, nitrogen, or the halogen etc. is mentioned as polar high structure introduced into a resin (A) in order to make polarity of *-SUPORIMA high, it is

not limited to these. The rate which introduces the material which has polar structure is the about [1-50mol%] need at least, and is the more than 20mol% need preferably. In addition, although structure with a cyclohexane, norbornane, an adamantane, and a tricyclo [5.2.1.02.6] Deccan skeleton is mentioned as an alicycle group, it is not limited to these.

[0032] Moreover, in the resist containing itaconic acid anhydride, in order to make polarity of ** - SUPORIMA high, in spite of including a hydrophobic, strong hydrocarbon group for polarity with strong itaconic acid anhydride, it is possible to apply on a resist the hydrocarbon system polymer which was conventionally impossible as a protective coat. By forming such a protective coat on a resist, it becomes possible to prevent PED (Post Exposure Delay) which is a problem peculiar to a chemistry amplification type resist.

[0033] Moreover, it is using the solvent of a hydrocarbon system with big molecular weight as an application solvent of a protective coat, and it became possible to apply a protective coat more certainly. As an application solvent, the boiling point is desirable in a thing 100 degrees C or more. In the low thing of the boiling point, it is not much difficult to apply a protective coat uniformly on Si wafer. For this reason, as an application solvent, specifically, although a limonene, 1, 5-cyclo-octadiene, 1-decene, t-butyl cyclohexane, p-cymene, dodecyl ** NZEN, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0034] Moreover, although polyolefines and polydiens are mentioned, if it is transparent and melts into the above-mentioned application solvent to exposure wavelength as hydrocarbon polymer for forming a protective coat on a resist substrate, it will not be limited to these.

[0035] Dry etching of the resist substrate after development is carried out. As for the method of dry etching, plasma etching, reactive ion etching, ion milling, etc. are mentioned.

[0036] As for the resist substrate after dry etching, removal of a residual resist layer and a protective layer is performed by the solvent. There are various wet methods and dry type methods in the removal method of a residual resist layer and a protective layer. Oxygen plasma etching etc. is mentioned as a dry type method. The method of using inorganic system solutions, such as an organic solution system which makes a phenol and a halogen system solvent a principal component, a sulfuric acid/hydrogen peroxide, fluoric acid, a hydrochloric acid / hydrogen peroxide, as a wet method is mentioned.

[0037] Thus, the semiconductor with which the pattern was formed can be used for the memory of the number M of capacity - G bits of numbers.

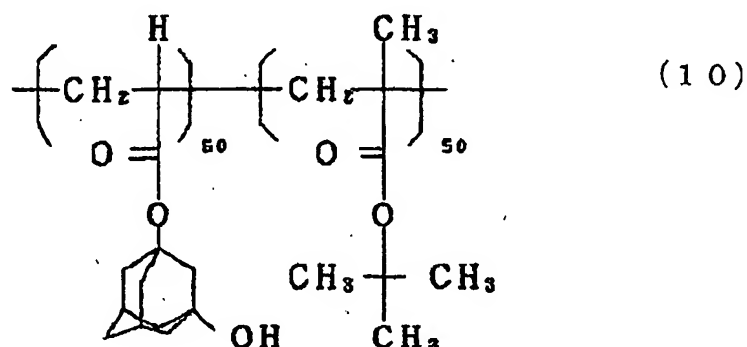
[0038]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. In addition, the obtained composition ratio of the monomer (C) of a resin (A) and a monomer (D) is a mole ratio.

0.25l. of toluene was introduced, and it was dropped at it after the temperature up at 100 degrees C, having toluene 120 bet [monochrome hydroxy adamanthyl acrylate 222g, t-butyl methacrylateg / 142 / and 2 and 2'-azobis (2-methyl butyl nitril) (ABN-E by Japanese hydrazine industrial company) 30.3g, and] it on the separable flask equipped with example 1 agitator, the thermometer, the reflux cooling pipe, the dropping funnel, and the nitrogen introduction pipe for both 3 hours. After riping after dropping for 4 hours, the methanol performed precipitation refining. Consequently, the resin of the structure of the following formula (10) was able to be obtained.

[0039]

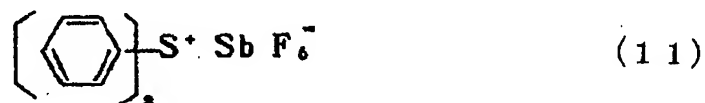
[Formula 10]



[0040] The copolymer of the composition ratio 50:50 of monochrome hydroxy adamantyl acrylate and t-butyl methacrylate, weight average molecular weight 5,400, and molecular weight degree of dispersion 1.9 was obtained. compound polymer -- the acid generator triphenylsulfonium hexafluoro antimony of the structure of the following formula (11) -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution

[0041]

[Formula 11]

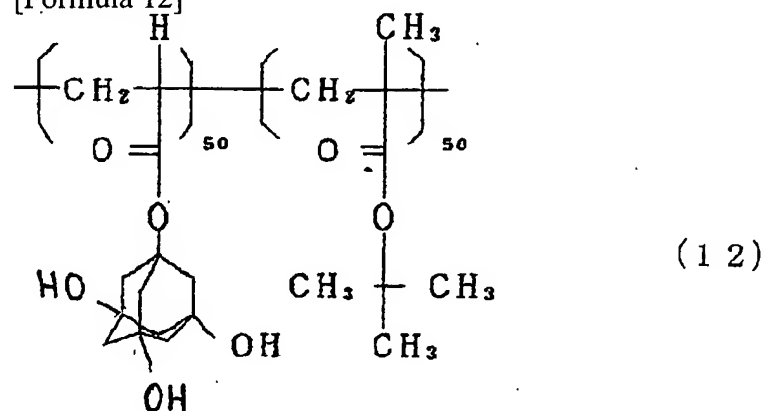


[0042] On Si wafer covered with the novolak resin which carried out the postbake of this solution by the spin coat method, it applied to 0.7-micrometer thickness and prebaking was performed for 60 degrees C and 100 seconds on the hot plate. In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by exposure 100 mJ/cm² by the KrF excimer stepper, for [PEB] the temperature of 100 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 (Tokyo adaptation shrine make) which is alkali solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. Consequently, the semiconductor in which the L&S (line & space) pattern of 0.50-micrometer width of face is shown was obtained.

[0043] 0.25l. of toluene was introduced, and it was dropped at it after the temperature up at 100 degrees C, having toluene 120 bet [trihydroxy adamantyl acrylate 254g, t-butyl methacrylate 142 / and 2 and 2'-azobis (2-methyl butyl nitril) (ABN-E by Japanese hydrazine industrial company) 30.3g, and / both] it on the separable flask equipped with example 2 agitator, the thermometer, the reflux cooling pipe, the dropping funnel, and the nitrogen introduction pipe for 3 hours. After riping after dropping for 4 hours, the methanol performed sedimentation refining. Consequently, the resin of the structure of the following formula (12) was able to be obtained.

[0044]

[Formula 12]

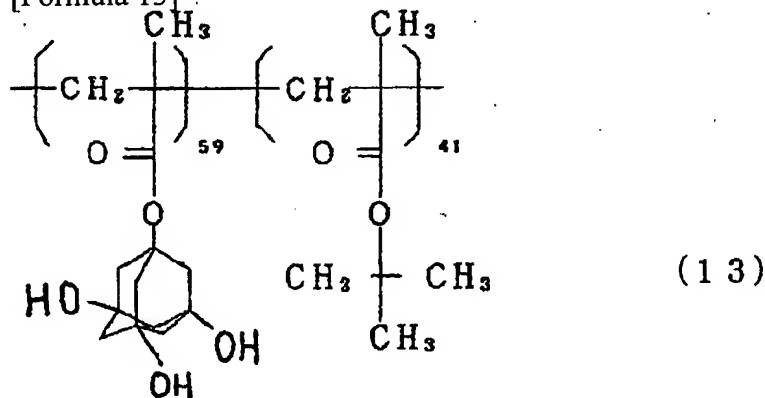


[0045] The copolymer of the composition ratio 50:50 of trihydroxy adamantyl acrylate and t-butyl methacrylate, weight average molecular weight 5,200, and molecular weight degree of dispersion 1.9 was obtained. compound polymer -- the aforementioned triphenylsulfonium hexafluoro antimony -- 15wt(s)% -- adding -- a cyclohexane -- non, it considered as the solution On Si wafer which carried out the postbake of this solution by the spin coat method and which was covered with the novolak resin, it applied to 0.7-micrometer thickness and prebaking was performed for 60 degrees C and 100 seconds on the hot plate. In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by exposure 100 mJ/cm² by the KrF excimer stepper, for [PEB] the temperature of 100 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 (Tokyo adaptation shrine make) which is an alkaline-water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. Consequently, the semiconductor in which the L&S (line & space) pattern of 0.52-micrometer width of face is shown was obtained.

[0046] 0.25l. of toluene was introduced, and it was dropped at it after the temperature up at 100 degrees C, having toluene 120 bet [trihydroxy adamantyl methacrylate 316g, t-butyl methacrylate 116.4 / and 2 and 2'-azobis (2-methyl butyl nitril) (ABN-E by Japanese hydrazine industrial company) 30.3g, and / both] it on the separable flask equipped with example 3 agitator, the thermometer, the reflux cooling pipe, the dropping funnel, and the nitrogen introduction pipe for 3 hours. After riping after dropping for 4 hours, the methanol performed sedimentation refining. Consequently, the resin of the structure of the following formula (13) was able to be obtained.

[0047]

[Formula 13]



[0048] The copolymer of the composition ratio 59:41 of trihydroxy adamantyl methacrylate and t-butyl methacrylate, weight average molecular weight 5,500, and molecular weight degree of dispersion 1.9 was obtained. compound polymer -- the aforementioned acid generator triphenylsulfonium hexafluoro antimony -- 15wt(s)% -- adding -- a cyclohexane -- non, it considered as the solution On Si wafer which carried out the postbake of this solution by the spin coat method and which was covered with the novolak resin, it applied to 0.7-micrometer thickness and prebaking was performed for 60 degrees C and 100 seconds on the hot plate. In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by exposure 100 mJ/cm² by the KrF excimer stepper, for [PEB] the temperature of 100 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 (Tokyo adaptation shrine make) which is an alkaline-water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. Consequently, the semiconductor in which the L&S (line & space) pattern of 0.55-micrometer width of face is shown was obtained.

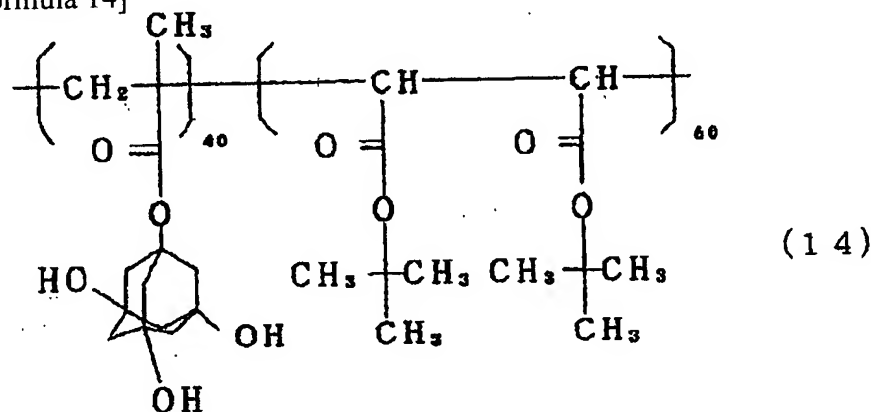
[0049] When example 4 developer was replaced with NMD-30 of the above-mentioned example 3 and NMD-30 and isopropyl alcohol were made into the mixed stock of 1:1 (weight it is the same as that of a ratio and the following), the semiconductor in which the L&S (line & space) pattern of 0.45-micrometer width of face is shown was obtained.

[0050] 0.25l. of toluene was introduced, and it was dropped at it after the temperature up at 100 degrees

C, having toluene 120 bet [trihydroxy adamantyl methacrylate 214.4g, ***** t-butylg / 273.6 / and 2 and 2'-azobis (2-methyl butyl nitril) (ABN-E by Japanese hydrazine industrial company) 30.3g, and] it on the separable flask equipped with example 5 agitator, the thermometer, the reflux cooling pipe, the dropping funnel, and the nitrogen introduction pipe for both 3 hours. After riping after dropping for 4 hours, the methanol performed sedimentation refining. Consequently, the resin of the structure of the following formula (14) was able to be obtained.

[0051]

[Formula 14]

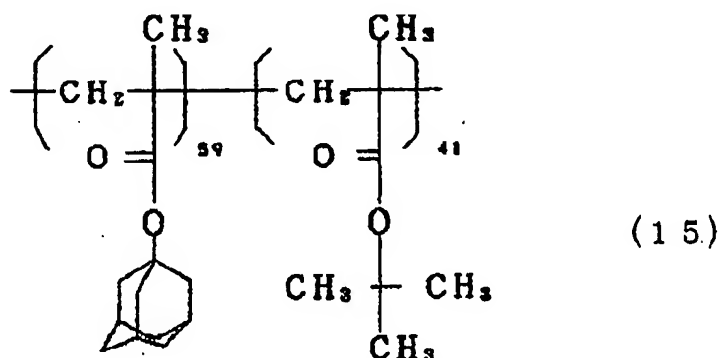


[0052] The copolymer of the composition ratio 40:60 of trihydroxy adamantyl methacrylate and ***** t-butyl, weight average molecular weight 8,500, and molecular weight degree of dispersion 2.3 was obtained. compound polymer -- the aforementioned acid generator triphenylsulfonium hexafluoro antimony -- 15wt(s)% -- adding -- a cyclohexane -- non, it considered as the solution On Si wafer covered with the novolak resin which carried out the postbake of this solution by the spin coat method, it applied to 0.7-micrometer thickness and prebaking was performed for 60 degrees C and 100 seconds on the hot plate. In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by exposure 100 mJ/cm² by the KrF excimer stepper, for [PEB] the temperature of 100 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 (Tokyo adaptation shrine make) which is an alkaline-water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. Consequently, the semiconductor in which the L&S (line & space) pattern of 0.60-micrometer width of face is shown was obtained.

[0053] 0.25l. of toluene was introduced, and it was dropped at it after the temperature up at 100 degrees C, having toluene 120 bet [adamantyl methacrylate 260g, t-butyl methacrylateg / 116.4 / and 2 and 2'-azobis (2-methyl butyl nitril) (ABN-E by Japanese hydrazine industrial company) 30.3g, and] it on the separable flask equipped with example of comparison 1 agitator, the thermometer, the reflux cooling pipe, the dropping funnel, and the nitrogen introduction pipe for both 3 hours. After riping after dropping for 4 hours, the methanol performed sedimentation refining. Consequently, the resin of the following (** 22) structure expression was able to be obtained.

[0054]

[Formula 15]



[0055] The copolymer of the composition ratio 59:41 of adamantyl methacrylate and t-butyl methacrylate, weight average molecular weight 5,500, and molecular weight degree of dispersion 1.9 was obtained. compound polymer -- the aforementioned acid generator triphenylsulfonium hexafluoro antimony -- 15wt(s)% -- adding -- a cyclohexane -- non, it considered as the solution On Si wafer covered with the novolak resin which carried out the postbake of this solution by the spin coat method, it applied to 0.7-micrometer thickness and prebaking was performed for 60 degrees C and 100 seconds on the hot plate. In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by exposure 100 mJ/cm² by the KrF excimer stepper, for [PEB] the temperature of 100 degrees C and 60 seconds was performed. Then, although negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 (Tokyo adaptation shrine make) which is an alkaline-water solution, development was not able to progress and a pattern was not able to be obtained at all.

[0056] Although exposure 100 mJ/cm² showed the L&S (line & space) pattern of 0.50micro width of face when example of comparison 2 developer was replaced with NMD-30 of the above-mentioned example 3 and NMD-30 and isopropyl alcohol were made into the mixed stock of 1:1, there was no repeatability.

[0057] Using the sensitive material of example 6 example 3, it applied on the silicon wafer, the temperature of 60 degrees C and 20-minute BEKU were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.6 micrometers was formed. Exposure, PEB, and development were performed like the example 3, and the semiconductor in which ** is shown was obtained in the L&S (line & space) pattern of 0.55micro width of face.

[0058] Using the sensitive material of the example 1 of example of comparison 3 comparison, it was not able to apply on the silicon wafer and **** was not able to form the resist film of uniform thickness for the temperature of 60 degrees C, and 20-minute BEKU on the hot plate. Since a hydroxyl group remains on a silicon wafer in processing of only baking, crawling and application unevenness arise in a resist with bad adhesion. The resist film of predetermined thickness was able to be formed by performing basis HMDS (hexamethyldisilazane) processing for **** which remains on a silicon wafer. Thus, by the resin with bad adhesion, after treatment is needed.

[0059] As mentioned above, by introducing the adamantyl machine containing the polar group, the adamantyl content unit was increased, adhesion has been improved by leaps and bounds also in the system which raised dry etching-proof nature, and the stable patterning property was able to be acquired.

[0060]

[Effect of the Invention] Since the outstanding transparency and not only etching resistance but the stable patterning property which has the adhesion which is high sensitivity and was excellent was acquired by this invention, the micro-machining of the semiconductor could be carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resin (A) which has a polar-group content alicyclic functional group and at least one or more functional groups which produce an alkali meltable machine with an acid in 1 molecule, respectively, and radiation sensitive material which consists of matter (B) which generates an acid by radiation irradiation.

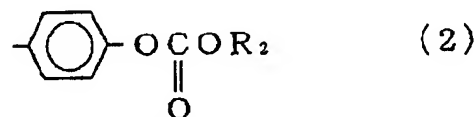
[Claim 2] Radiation sensitive material according to claim 1 characterized by a resin (A) being acrylic resin.

[Claim 3] Radiation sensitive material according to claim 1 characterized by a polar group being a hydroxyl group.

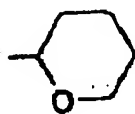
[Claim 4] Radiation sensitive material according to claim 3 with which the alicyclic functional group containing a hydroxyl group is characterized by being an one or more hydroxyl-group numbers hydroxy adamantanyl machine.

[Claim 5] Radiation sensitive material according to claim 1 with which the functional group which produces an alkali meltable machine with an acid is characterized by being the following formula (1) or (2).

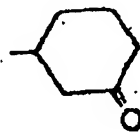
[Formula 1]



(式中の R_1, R_2 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ (R_3 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～14の芳香族基)、



又は、



を表す。)

[Claim 6] The formation method of the pattern by applying on a semiconductor thin film, carrying out selection exposure by far ultraviolet rays, BEKU and developing a radiation sensitive material according to claim 1, 2, 3, 4, or 5, and removing radiation sensitive material with an alkali solution.

[Claim 7] The formation method of the pattern according to claim 6 characterized by developing negatives by organic alkali solution and the mixed liquor of isopropyl alcohol.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-109632

(43)公開日 平成11年(1999)4月23日

4/23/99

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/20	5 0 5	7/20 5 0 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-282664

(22)出願日 平成9年(1997)9月30日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 三宅 弘人

広島県大竹市玖波6-8-2

(74)代理人 弁理士 三浦 良和

(54)【発明の名称】 放射線感光材料及びそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 遠紫外線に対して優れた透明性と高感度を有し、基板との密着性が良く、エッチング耐性を持ち、微細パターン加工可能な放射線感光材料を提供すること。

【解決手段】 極性基を含む脂環式官能基、例えば、ヒドロキシアダマンチル基、及び酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基、例えば、 α -ブチルメタクリレートを1分子中にそれぞれ少なくとも1つ以上有する樹脂

(A)、及び放射線照射により酸を発生する物質

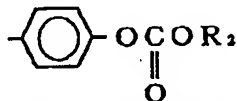
(B)、例えば、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンからなる放射線感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 極性基含有脂環式官能基、及び酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基を1分子中にそれぞれ少なくとも1つ以上有する樹脂(A)、及び放射線照射により酸を発生する物質(B)からなる放射線感光材料。

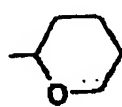
【請求項2】 樹脂(A)がアクリル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の放射線感光材料。

【請求項3】 極性基が水酸基であることを特徴とする*

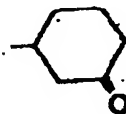


(2)

(式中の R_1, R_2 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ (R_3 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~14の芳香族基)、



又は、



を表す。)

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の放射線感光材料を半導体薄膜上に塗布し、遠紫外線により選択露光し、ベークし、現像し、放射線感光材料をアルカリ溶液により除去することによるパターン形成方法。

【請求項7】 現像を有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液により行うことを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅型の放射線感光材料(レジスト)及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法に関する。更に詳しくは、極性基含有脂環式官能基、及び酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基を有する樹脂及び放射線照射により酸を発生する物質からなる放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたレーザー光によるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んで、LSIやVLSIが実用化されており、これと共に、集積回路のパターンの最小線幅はサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。集積回路を作成するには、絶縁材料上の半導体薄膜(以下、被処理基板という)に微細なパターンを形成する必要があるため、このためには、リソグラフィ(写真食刻)技術の使用が必須である。リソグラフィ技術では、被処理基板の半導体薄膜表面をレジストで被覆し、レジスト層に所定の原パター

*請求項1に記載の放射線感光材料。

【請求項4】 水酸基を含む脂環式官能基が、水酸基数1以上のヒドロキシアダマンチル基であることを特徴とする請求項3に記載の放射線感光材料。

【請求項5】 酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基が、下記式(1)又は(2)であることを特徴とする請求項1に記載の放射線感光材料。

【化1】

(1)

※ンを通過した光を照射(選択露光)した後現像して、残存レジスト層とレジスト層が溶解して露出した半導体薄膜部分が生じ、残存レジスト層をマスキング層として半導体薄膜をプラズマによりドライエッチングした上で、残存レジスト層を除去することにより、所望のパターンを形成した半導体薄膜を得ることができる。リソグラフィ技術に使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴い、波長の短い遠紫外線や、電子線、X線などが光源として使用されるようになってきた。現在では、特に遠紫外線を発生するエキシマレーザー(波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー)又はYAGレーザーと波長変換結晶等(波長248nm、193nm、157nm)を用いたリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。なお、本発明で放射線感光材料という場合の放射線とは、半導体回路加工用の上記紫外線、遠紫外線、電子線、X線、特に遠紫外領域レーザー光を言う。

【0003】従来のレジストは、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースとするものが数多く開発されてきたが、これらの材料は、芳香族環を含んでおり、耐ドライエッチング性は優れているものの、KrFレーザーの波長に対して透明性が低い。特にArFレーザーの波長に対しては、全く不透明である。このため、微細化に対応できるパターン精度を得ることができなかった。他方、エキシマレーザーに対して透明なレジストとして、メタクリル酸-ブチル重合体が提案されている。しかしながら、

このレジストは耐ドライエッチング性に欠ける。そのため、特開平4-39665号に、芳香族環並の耐ドライエッチング性を有し、かつKrFレーザ及びArFレーザの波長に対して透明性をもつものとして、脂環族を用いた化学増幅型レジストに関する報告がある。なお、化学増幅型レジストとは、露光によりレジスト材料中で酸の発生する反応が生じ、露光後ベークして、上記酸を触媒にしてレジスト材料中でパターン形成のための反応

(硬化又は分解)が多数回生じることにより、露光部の現像液に対する溶解性を変えたレジストである。本発明では、露光により酸触媒が発生し、レジスト材料を構成する樹脂中の官能基が酸触媒によりアルカリ可溶基に分解することにより、アルカリ液を使用する現像処理により樹脂が溶解する。この結果、露光後ベークして、現像により溶解した部分は半導体薄膜層が露出し、非露光部で溶解しなかった部分はレジスト層が残存してレジストパターンが形成される。これをプラズマ処理によりドライエッチングした後、残存するレジスト層を除去して、所定のパターンを有する半導体回路が得られる。

【0004】脂環族を用いた化学増幅型レジストにおいて、脂環族としては、ノルボルネン、パーヒドロアントラセン、シクロヘキサン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、アダマンタン等が使用されており、脂環共重合体が開示されている。しかしながら、上記の脂環共重合体を用いた化学増幅型レジストにおいては、耐ドライエッチング性を付与する脂環族が、その組成比を増すにつれて、重合体の疎水性が高まると共に、剛直性も増していく。このため、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースにしたレジスト並のドライエッチング耐性が得られる組成比では脂環族の組成比が大きくなりすぎて、例えば、脂環族を有する単位構造が50mol%以上になると、高い疎水性に加え、硬くなりすぎるために、露光により発生したプロトン酸触媒の拡散力が妨げられ、化学増幅率が低下し、レジスト材料であるポリマー中のカルボン酸の生成量が減少し、現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。また、これらのレジストは脂環族の導入により、密着性に乏しく、レジスト膜が硬くなるため、レジスト膜にかかる歪みが大きくなって、剥がれ易くなる。このため、安定性したレジストパターン特性を得ることができないという問題があった。

【0005】また、化学増幅型レジストに特有な問題として、露光から露光後ベーク(PEB)までの間に、露光によって発生した酸触媒が、大気中の汚染物質(アミン成分等)により、中和、失活するため、所望のパターンが形成できないという現象が生じる。その改善方法としては、レジスト層上に、保護膜を塗布するパターン形成方法が有効であることが知られている。この方法は、従来のレジストの大部分を占める、フェノールをベースポリ

マーとするレジストに対しては、非常に効果的であった。しかし、非フェノール系で極性の低いポリマー、特に脂環族を含む疎水性のポリマーをベースとするレジストに保護膜を適用する場合、保護膜とレジストの両者の極性が類似しているため、保護膜の塗布溶媒として、従来使用されてきた芳香族炭化水素系の溶媒を用いると、レジスト膜そのものが溶解してしまい、保護膜の塗布が困難であるといった問題があった。このため、汚染物質の影響を受けて、パターンが解像できなかったり、所望のパターンサイズから大きくはずれるといった問題があった。

【0006】特開平7-234511号に上記問題点を解決すべく、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、密着性に優れた放射線感光材料に関する報告がある。しかしながら、十分な耐ドライエッチング性を付与すると現像性が劣るといった欠点があると同時に、密着性は未だ十分とは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の他の目的は、レジストパターン形成用放射線、特に遠紫外レーザ光に対して透明性を有し、現像性に優れ、ドライエッチング耐性を有し、且つ密着性に優れた、高感度で微細加工が可能な放射線感光材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度な放射線感光材料で、密着性を向上させる事を目的として、鋭意研究を重ねた結果、例えば置換基数が1以上のヒドロキシアダマンチル基を導入する事により、上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

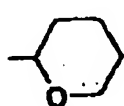
【0009】すなわち本発明の第1は、極性基含有脂環式官能基、及び酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基を1分子中にそれぞれ少なくとも1つ以上有する樹脂(A)、及び放射線照射により酸を発生する物質(B)からなる放射線感光材料を提供する。本発明の第2は、樹脂(A)がアクリル樹脂であることを特徴とする本発明の第1に記載の放射線感光材料を提供する。本発明の第3は、極性基が水酸基であることを特徴とする本発明の第1に記載の放射線感光材料を提供する。本発明の第4は、水酸基を含む脂環式官能基が、水酸基数1以上のヒドロキシアダマンチル基であることを特徴とする本発明の第3に記載の放射線感光材料を提供する。本発明の第5は、酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基が、下記式(1)又は(2)であることを特徴とする本発明の第1に記載の放射線感光材料を提供する。

【0010】

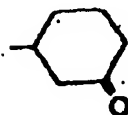
【化2】



(式中の R_1, R_2 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$ (R_3 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~14の芳香族基)、



又は、



を表す。)

【0011】本発明の第6は、本発明の第1、2、3、4または5記載の放射線感光材料を半導体薄膜上に塗布し、遠紫外線により選択露光し、ベークし、現像し、放射線感光材料をアルカリ溶液により除去することによるパターンの形成方法を提供する。本発明の第7は、現像を有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液により行うことを特徴とする本発明の第6記載のパターンの形成方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の放射線感光材料は、極性基含有脂環式官能基、及び酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基を少なくとも1つ以上有する樹脂(A)、及び放射線照射により酸を発生する物質(B)を必須成分とする。

【0013】初めに、上記樹脂(A)について説明する。樹脂(A)は、極性基を含む脂環式官能基を有するモノマー(C)及び酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基を有するモノマー(D)を共重合して得られる。

【0014】極性基を含む脂環式官能基を有するモノマー(C)としては、置換基数が1以上のヒドロキシアダマンチル(メタ)アクリレート、置換基数が1以上のヒドロキシノルボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基を有するモノマー(D)としては、不飽和結合を有するモノマーであって酸基を有し、酸基に式(1)又は式(2)の基が結合したモノマーである。酸基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基等が挙げられる。具体的には、以下の官能基を有するアクリル酸類又はスチレン類が挙げられる。アクリル酸類としてはアクリル酸、メタアクリル酸、エチルのようなアルキル置換アクリル酸等が挙げられる。スチレン類としてはパラヒドロキシスチレン、パラカルボキシスチレン等が挙げられる。官能基はカルボキシル基又はフェノール基(パラヒドロキシスチレンの場合)に結合する。フ*50

*フェノール基の場合には置換基と炭酸エステル結合したものが好ましい。上記において、酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基としては、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、 α, α -ジメチルベンジル基、3-オキシシクロヘキシル基等であり、プロトン酸により解離するものであれば何でも使用できる。

【0016】樹脂(A)としては、上記モノマー(C)及びモノマー(D)の中でも、(メタ)アクリル酸をベースにしたアクリル共重合体が、遠紫外線(エキシマ光)に吸収を持たない点及び合成の簡便さからも有効である。

【0017】更に、上記モノマー(C)及びモノマー(D)には、反応性不飽和結合を有するモノマー、その他(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの付加物、変性不飽和モノカルボン酸なども併用する事ができる。上記の反応性不飽和結合を有するモノマーとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有モノマー；(メタ)アクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、上記変性不飽和モノカルボン酸としては、不飽和基とカルボキシル基を有し、不飽和基とカルボン酸の間に鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸なら特に制限はなく、例えば末端水酸基を酸無水物により酸変性された、ラクトン変性等エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸などのカルボキシル基含有モノマー；更に必要に応じてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルア

ミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどラジカル重合性不飽和基含有モノマーが挙げられる。

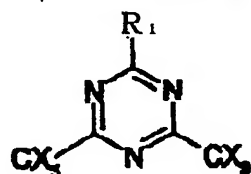
【0018】上記モノマー(C)、モノマー(D)及び反応性不飽和結合を有するモノマー、その他(メタ)アクリル酸とε-カプロラクトンとの付加物、変性不飽和モノカルボン酸などは、重合触媒の存在下に溶媒中で加熱重合される。モノマー(D)/モノマー(C)のモル比は0.3~100である。重合触媒としてはパーオキサイド系あるいはジアゾニウム系のラジカル開始剤、又は2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ(TEMPO)と過酸化ベンゾイル等の分子量分布を制御できるラジカル開始剤等が使用される。分子量分布を更に制御するためには、アルキルリチウム等を用いたアニオン重合、チーグラー・ナック触媒又は希土類金*

*属触媒系を用いたアニオン重合等によっても重合することができる。反応温度としては、反応系によっても異なるが-78~200℃である。得られた樹脂(A)は必要により再沈殿等により精製される。

【0019】次に、放射線照射により酸を発生する物質(B)について説明する。放射線照射により酸を発生する物質、すなわち酸発生剤としては、下記に挙げる式(3)で示されるオキサゾール誘導体、式(4)で示されるs-トリアジン誘導体、式(5)で示されるで示されるヨードニウム塩、式(6)で示されるスルホニウム塩、式(7)で示されるジスルホン誘導体、式(8)で示されるイミドスルホネート誘導体、又は式(9)で示されるジアゾニウム塩を使用する事が可能である。ただし、これらに限定されるものではない。

【0020】

【化3】

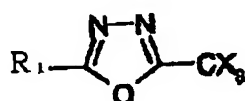


(3)

(式中、R₁は、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアリール又はアルケニル基を表し、XはCl又はBrを表す)

【0021】

※ ※【化4】

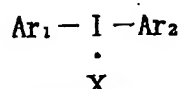


(4)

(式中、R₁はCH₃、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、又は無置換の炭素数1~20のアリール又はアルケニル基を表し、XはCl又はBrを表す)

【0022】

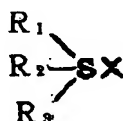
★ ★【化5】



(式中、Ar₁, Ar₂ はそれぞれ置換もしくは無置換の炭素数6~14の芳香族環を表し、XはBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、ClO₄⁻、又は有機スルホン酸アニオンを表す)

【0023】

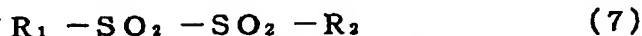
☆ ☆【化6】



(式中、 R_1, R_2, R_3 はそれぞれ置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、又は炭素数6~14の芳香族環を表し、 X は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 又は有機スルホン酸アニオンを表す)

【0024】

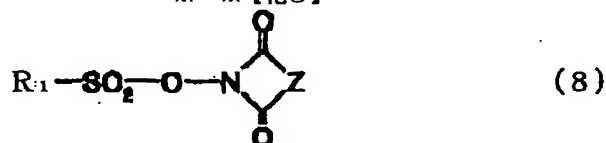
* * 【化7】



(式中、 R_1, R_2 は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6~14の芳香族環又は脂環族を表す)

【0025】

※ ※ 【化8】



(式中、 R_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル又はアリール基を表し、 Z は置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキレン、アルケニレン、又はアリール基を表す)

【0026】

★ ★ 【化9】



(式中、 Ar_1 は置換もしくは無置換の炭素数6~14の芳香族環を表し、 X は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 又は有機スルホン酸アニオンを表す)。

【0027】次に、上記の樹脂(A)及び酸発生物質(B)を用いた放射線感光材料(レジスト)の製造、得られたレジストを用いて、被処理基板上へのレジスト層の形成、露光、現像、ドライエッチング及びレジスト除去を行う工程について説明する。

【0028】樹脂(A)及び酸発生物質(B)を用いた放射線感光材料(レジスト)の製造は、樹脂(A)100重量部に対して酸発生物質(B)0.01~30重量部を混合し、混合物100重量部に対して溶媒を50~10000重量部添加して攪拌し、均一なレジスト溶液を製造する。樹脂(A)、酸発生物質(B)、溶媒の添加順序は適宜選択することができる。上記溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ミネラルスピリッツ等の炭化水素；酢酸エチル、酢酸n-ブチ

☆ル、酢酸イソブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒等が使用される。上記溶媒は適宜組み合わせて使用することができる。

【0029】被処理基板上へのレジスト層の形成は、被処理基板を回転させながら、上記で得たレジスト溶液を半導体薄膜上へ供給し、スピン・コーティング法により

所定の厚さに塗布して行われる。レジスト層の厚さは0.1~10 μ mである。レジストが塗布された基板(以下レジスト基板という)は、必要によりアブレーションされて、エキシマレーザー等により選択露光される。露光によりレジスト層内の酸発生物質(B)から酸が発生する。レーザーの出力は0.01~100W程度、好ましくは1~10Wのものが使用できる。露光後のレジスト基板は、必要により、50~200℃、0~60分間ポストバークを行って、発生した酸を触媒として、樹脂(A)中の酸によりアルカリ可溶基を生じる官能基からアルカリ可溶基を生じる反応を多数回引き起こし、レジスト層をアルカリ可溶性にする。ポストバーク後のレジスト基板は、アルカリ溶液により現像を行うことにより、微細パターンを安定して形成することができる。

【0030】更に、より安定したパターンニング特性を得るには、現像液を改善することも必要である。化学増幅レジストには、環境中のアミン等の汚染により、プロトン酸が表層部で失活し、現像液に対して樹脂(A)が難溶化するという特有の問題がある。このため、表層部と内部との溶解度差を生じ、安定したパターンができない大きな要因になっている。特に炭化水素であるアダマンチル基や α -ブチル基等の疎水性の強い基は、現像液への溶解を阻害する効果があり、表面不溶化への影響が大きい事が知られている。この為、アダマンチル基等に極性基を導入した本発明では、上記点を大幅に改善されるが、更に優れたパターンニング特性を得る為には現像液を改善することも必要である。従って、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコール又は前記エーテル系溶媒、特にエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒の混合液を用いることにより、溶解性が著しく増大し、表層部と内部との溶解度差が小さくなるため、安定したパターンニングが可能となる。なお、添加するアルコールとしては、イソプロピルアルコールが最も効果があり、メタノールやエタノールでは、クラックを生じ、剥がれが目立った。また、この混合現像液を用いることにより、感度は1桁以上上昇し、現像時にかかる歪みも小さくなった。また、この現像液が、イソプロピルアルコール又は上記エーテル系溶媒を5~95vol%含むことが望ましい。5vol%未満では、感度が向上せず、95vol%を超えると、クラックやひび割れを生じ易い。

【0031】また、脂環族を含むアクリル酸エステル構造もしくはメタクリル酸エステル構造を有する材料と、エステル部に極性の高いユニットを含むアクリル酸エステル構造もしくはエステル部に極性の高いユニットを含むメタクリル酸エステル構造を有する材料とからなる重合体では、ベースポリマーの極性が高くなるので、脂環族による非常に強い疎水性を和らげることができる。そ

の結果、炭化水素系の保護膜との間に極性の差が生じるので、レジスト膜を溶解させることなく、保護膜を塗布することができる。従って、これにより所望のサイズのパターンを形成することができる。ベースポリマーの極性を高くするために、樹脂(A)に導入する極性の高い構造としては、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水化合物、又はこれらの構造の一部の原子が硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。極性構造を有する材料を導入する割合は、少なくとも1~50mol%程度必要であり、好ましくは20mol%以上必要である。なお、脂環族としては、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン骨格をもつ構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】また、ベースポリマーの極性を高くするために、無水イタコン酸を含むレジストでは、無水イタコン酸の強い極性のため、疎水性の強い炭化水素基を含むにも係わらず、保護膜として従来不可能であった炭化水素系ポリマーをレジスト上に塗布することが可能である。こうした保護膜をレジスト上に形成することにより、化学増幅型レジスト特有の問題である、PED(Post Exposure Delay)を防止することが可能となる。

【0033】また、保護膜の塗布溶媒としては、分子量の大きな炭化水素系の溶媒を用いることで、より確実に保護膜を塗布することが可能となった。塗布溶媒としては、沸点が100℃以上のものか好ましい。あまり沸点の低いものでは、保護膜をSiウェーハ上に均一に塗布することが困難である。このため、塗布溶媒としては、具体的には、リモネン、1,5-シクロオクタジエン、1-デセン、 α -ブチルシクロヘキサン、p-シメン、ドデシルベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】また、レジスト基板上に保護膜を形成するための炭化水素ポリマーとしては、ポリオレフィン類、ポリジエン類等が挙げられるが、露光波長に対して透明で、前述の塗布溶媒に溶けるものであれば、これらに限定されるものではない。

【0035】現像後のレジスト基板は、ドライエッチングされる。ドライエッチングの方法は、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、イオンミリング等が挙げられる。

【0036】ドライエッチング後のレジスト基板は、溶剤により残存レジスト層及び保護層の除去が行われる。残存レジスト層及び保護層の除去方法には、種々の湿式方式及び乾式方式がある。乾式方式としては酸素プラズマエッチング等が挙げられる。湿式方式としては、フェノールとハロゲン系溶剤を主成分とする有機溶液系、硫酸/過酸化水素、フッ酸、塩酸/過酸化水素等の無機系溶液を使用する方法が挙げられる。

13

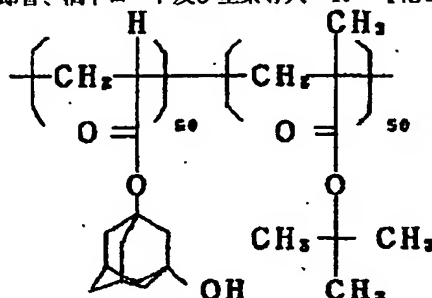
【0037】このようにしてパターンが形成された半導体は、例えば、容量数M～数Gビットのメモリ用を使用することができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた樹脂(A)のモノマー(C)とモノマー(D)の組成比はモル比である。

実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入*10



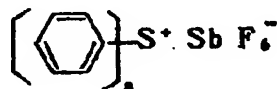
(10)

【0040】モノヒドロキシアダマンチルアクリレートと α -ブチルメタクリレートの組成比50:50、重量平均分子量5,400、分子量分散度1.9の共重合体を得られた。合成したポリマーに、下記式(11)の構造の酸発生剤ト※

※リフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。

【0041】

【化11】



(11)

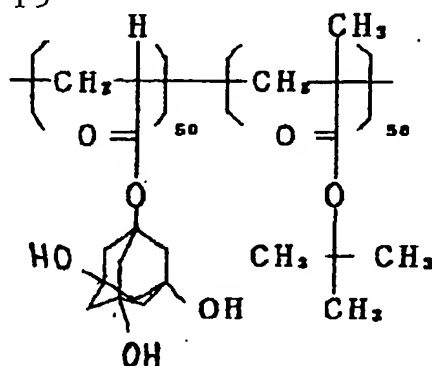
【0042】この溶液をスピコート法により、ハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたSiウェーハ上に、0.7 μ m膜厚に塗布し、ホットプレート上で60℃、100秒間プリベークを行った。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を、KrFエキシマステッパで、照射量100 mJ/cm²で露光した後、温度100℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液であるNMD-3(東京応化社製)を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。この結果、0.50 μ m幅のL&S(ライン&スペース)パターンを示す半導体を得られた。

【0043】実施例2

30★攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、トルエンを0.25リットル導入し、100℃に昇温後、トリヒドロキシアダマンチルアクリレート254gと α -ブチルメタクリレート142gと2,2'-アゾビス(2-メチルブチルニトリル)(日本ヒドラジン工業社製ABN-E)30.3gとトルエン120gを共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成した後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、下記式(12)の構造の樹脂を得る事ができた。

【0044】

★40 【化12】



(12)

【0045】トリヒドロキシアダマンチルアクリレートと α -ブチルメタクリレートの組成比50:50、重量平均分子量5,200、分子量分散度1.9の共重合体を得られた。合成したポリマーに、前記トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークした、ノボラック樹脂で被覆されたSiウェーハ上に、0.7 μ m膜厚に塗布し、ホットプレート上で60℃、100秒間プリベークを行った。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を、KrFエキシマステッパで、照射量100mJ/cm²で露光した後、温度100℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液であるNMD-3(東京応化社製)を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。この結果、0.52 μ m幅のL&S(ライン&スペース)パターン*

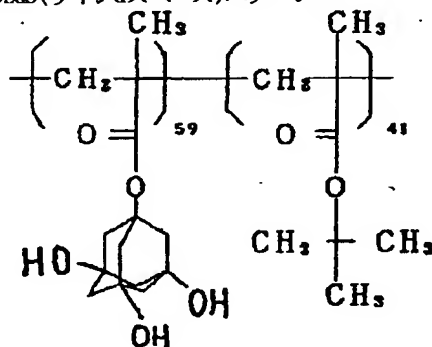
*を示す半導体を得られた。

【0046】実施例3

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、トルエンを0.25リットル導入し、100℃に昇温後、トリヒドロキシアダマンチルメタクリレート316gと α -ブチルメタクリレート116.4gと2,2'-アゾビス(2-メチルブチルニトリル)(日本ヒドラジン工業社製ABN-E)30.3gとトルエン120gを共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成した後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、下記式(13)の構造の樹脂を得る事ができた。

【0047】

【化13】



(13)

【0048】トリヒドロキシアダマンチルメタクリレートと α -ブチルメタクリレートの組成比59:41、重量平均分子量5,500、分子量分散度1.9の共重合体を得られた。合成したポリマーに、前記酸発生剤トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークした、ノボラック樹脂で被覆されたSiウェーハ上に、0.7 μ m膜厚に塗布し、ホットプレート上で60℃、100秒間プリベークを行った。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を、KrFエキシマステッパで、照射量100mJ/cm²で露光した後、温度100℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液であるNMD-3(東京応化社製)を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。この結果、0.55 μ m幅のL&S(ライン&スペース)パターン*

※S)パターンを示す半導体を得られた。

【0049】実施例4

現像液を、上記実施例3のNMD-30に代えて、NMD-30とイソプロピルアルコールを1:1(重量比、以下同様)の混合系にすると、0.45 μ m幅のL&S(ライン&スペース)パターンを示す半導体を得られた。

【0050】実施例5

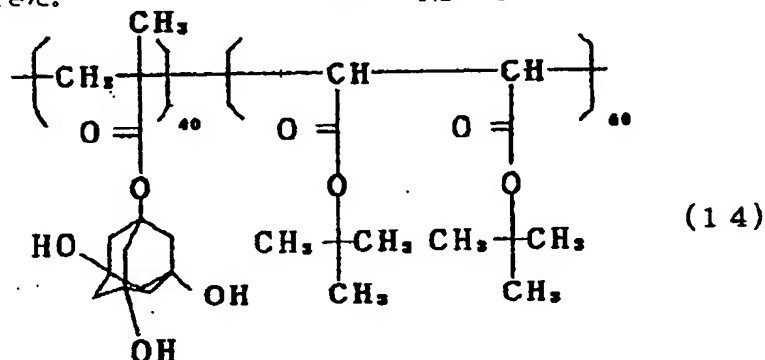
攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、トルエンを0.25リットル導入し、100℃に昇温後、トリヒドロキシアダマンチルメタクリレート214.4gとフマル酸ジ α -ブチル273.6gと2,2'-アゾビス(2-メチルブチルニトリル)(日本ヒドラジン工業社製ABN-E)30.3gとトルエン120gを、共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成した後、メタノー

※50

ルで沈澱精製を行った。その結果、下記式(14)の構造の樹脂を得る事ができた。

*【0051】

*【化14】



【0052】トリヒドロキシアダマンチルメタクリレートとフマル酸ジ-*tert*-ブチルの組成比40:60、重量平均分子量8,500、分子量分散度2.3の共重合体を得られた。合成したポリマーに、前記酸発生剤トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサンノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆された、Siウェーハ上に、0.7μm膜厚に塗布し、ホットプレート上で60℃、100秒間プリベークを行った。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を、KrFエキシマステッパで、照射量100mJ/cm²で露光した後、温度100℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液であるNMD-3(東京応化社製)を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。この結果、0.60μm幅のL&S(ライン&スペース)パ※

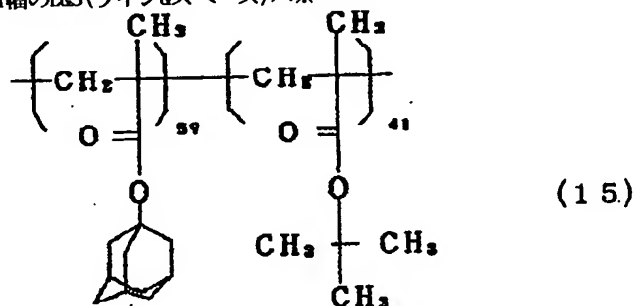
※ターンを示す半導体を得られた。

【0053】比較例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、トルエンを0.25リットル導入し、100℃に昇温後、アダマンチルメタクリレート260gと*tert*-ブチルメタクリレート116.4gと2,2'-アゾビス(2-メチルブチルニトリル)(日本ビドラジン工業社製ABN-E)30.3gとトルエン120gを、共に3時間かけて滴下した。滴下後4時間熟成した後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、下記(化22)の構造式の樹脂を得る事ができた。

【0054】

【化15】



【0055】アダマンチルメタクリレートと*tert*-ブチルメタクリレートの組成比59:41、重量平均分子量5,500、分子量分散度1.9の共重合体を得られた。合成したポリマーに、前記酸発生剤トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサンノン溶液とした。この溶液をスピンコート法により、ハードベークしたノボラック樹脂で被覆された、Siウェーハ上に、0.7μm膜厚に塗布し、ホットプレート上で60℃、100秒間プリベークを行った。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を、KrFエキシマステッパで、照射量100mJ/cm²で露光した後、温度100℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液であるNMD-3(東京応化社製)を用いて60秒間現像したが、現像が進まず全くパタ

★ーンを得る事ができなかった。

【0056】比較例2

40 現像液を上記実施例3のNMD-30に代えて、NMD-30とイソプロピルアルコールを1:1の混合系にすると、照射量100mJ/cm²により、0.50μm幅のL&S(ライン&スペース)パターンを示したが、再現性がなかった。

【0057】実施例6

実施例3の感光材料を用いて、シリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分ベークを行い、厚さ0.6μmのレジスト膜を形成した。実施例3と同様に露光、PEB、現像を行い、0.55μm幅のL&S(ライン&スペース)パターンを示す半導体を得られた。

★50 【0058】比較例3

19

比較例1の感光材料を用いて、シリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分ベークを行ったが、均一な膜厚のレジスト膜を形成する事ができなかった。焼成だけの処理では、シリコンウエーハ上に水酸基が残るので、密着性の悪いレジストでははじきや塗布むらが生じる。シリコンウエーハ上に残る水酸を基HMDS(ヘキサメチルジシラザン)処理を行う事により、所定の膜厚のレジスト膜を形成する事ができた。このように、密着性の悪い樹脂では後処理が必要になる。

【0059】以上から、極性基を含有したアダマンチル 10

20

基を導入する事により、アダマンチル含有ユニットを増やし、耐ドライエッチング性を向上させた系においても、密着性が飛躍的に改善され、安定したパターニング特性を得る事ができた。

【0060】

【発明の効果】本発明によって、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、且つ優れた密着性を有する安定したパターニング特性を得る事ができたので、半導体を超微細加工することができるようになっ

た。